

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-042413

(43)Date of publication of application : 15.02.2000

(51)Int.Cl. B01J 23/88
B01J 27/19
C10G 45/08

(21)Application number : 10-212136

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 28.07.1998

(72)Inventor : NAKAMURA HIROYUKI

(54) CATALYST FOR HYDROGENATION REFINING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a catalyst for hydrogenation refining with heightened desulfurization and denitrification capacity using a small amount of metal deposition by improving the dispersibility of the metals to be deposited and keeping a high volume of pores valid to a reaction and to provide a method for hydrogenation refining using the catalyst.

SOLUTION: This catalyst for hydrogenation refining comprises a silica- alumina type catalyst support and a molybdenum component, a nickel component, and a cobalt component deposited on the support. In the catalyst for hydrogenation refining, the metal mole ratio [Mo], [Ni], [Co] of the molybdenum component, the nickel component, and the cobalt component, respectively, are controlled to satisfy the followings: $0.5 < [Co]/[Ni] + [Co] < 0.75$; $0.2 < [Ni] + [Co]/[Mo] < 0.5$; and the fine pore volume of fine pores with 60-90 Å is controlled to be 0.3-0.7 cc/g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3545943

[Date of registration] 16.04.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-42413

(P2000-42413A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000. 2. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 23/88		B 0 1 J 23/88	M 4 G 0 6 9
27/19		27/19	M 4 H 0 2 9
C 1 0 G 45/08		C 1 0 G 45/08	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-212136

(22) 出願日 平成10年7月28日 (1998. 7. 28)

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 中村 博幸

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(74) 代理人 100096367

弁理士 藤吉 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化精製触媒

(57) 【要約】

【目的】 少ない担持量で担持金属の分散性を良くし、かつ、反応に有効な細孔容量を大きく確保することで、脱硫・脱窒素性能を高めた水素化精製触媒およびそれを用いた水素化精製方法を提供する。

【構成】 本発明による水素化精製触媒は、アルミナ-シリカ担体にモリブデン成分、ニッケル成分およびコバルト成分を担持した水素化精製触媒において、モリブデン成分、ニッケル成分およびコバルト成分の金属モル数を $[Mo]$, $[Ni]$, $[Co]$ とした際に、 $0.5 < [Co] / ([Ni] + [Co]) < 0.75$ および $0.2 < ([Ni] + [Co]) / [Mo] < 0.5$ を満たし、かつ、細孔径 $60 \sim 90 \text{ \AA}$ の細孔容量が $0.3 \sim 0.7 \text{ cc/g}$ であることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ-シリカ担体にモリブデン成分、ニッケル成分およびコバルト成分を担持した水素化精製触媒において、

モリブデン成分、ニッケル成分およびコバルト成分の金属モル数を[Mo],[Ni],[Co]とした際に、 $0.5 < [Co] / ([Ni] + [Co]) < 0.75$ および $0.2 < ([Ni] + [Co]) / [Mo] < 0.5$ を満たし、かつ、細孔径60~90Åの細孔容量が0.3~0.7cc/gであることを特徴とする水素化精製触媒。

【請求項2】 沸点250~700℃の留分を主成分とし、硫黄分を1~5重量%、窒素分を500~2000ppm含む減圧蒸留留分を、請求項1に記載の水素化精製触媒と水素の存在下で反応させることを特徴とする水素化精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は軽油などの中間留分の水素化精製触媒、特に、減圧蒸留や接触分解により得られる中間留分の水素化精製に用いる触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、軽油留分などの水素化精製では、アルミナなどの多孔性の無機担体に水素化能を有する活性金属であるモリブデン、タングステン、ニッケル、コバルトなどを担持した触媒が多く用いられる。このような触媒を用いた水素化精製により、ヘテロ元素、すなわち硫黄、窒素などが除去される。触媒に関しては、ヘテロ元素の除去能力を向上させる活性金属、担体の性質、細孔構造などについて種々検討がなされてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】軽油留分などの水素化精製には、脱硫性能が高い触媒が好ましく、低い温度でより高い脱硫・脱窒素性能を有する触媒が好ましい。これら性能を高めるためには担持金属量を増やすことで対応できるが、この場合、触媒の全細孔容量が少なくなるため反応に有効に利用できる細孔容量が少なくなる。このため、担持金属を増やしても触媒性能を十分に高めることはできなかった。また、触媒の製造工程において、高濃度の担持金属を均一に分散することは難しく、担持金属の不均一な分布は触媒使用時における活性低下につながるなどの問題があった。さらに、担持金属量を増やすと触媒製造コストが高くなるなどの問題があった。

【0004】本発明はこのような課題を解決するためのもので、本発明の目的は少ない担持量で担持金属の分散性を良くして、かつ、反応に有効な細孔容量を大きく確保することで、脱硫・脱窒素性能を高めた水素化精製触媒およびそれを用いた水素化精製方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明による水素化精製

触媒は、アルミナ-シリカ担体にモリブデン成分、ニッケル成分およびコバルト成分を担持した水素化精製触媒において、モリブデン成分、ニッケル成分およびコバルト成分の金属モル数を[Mo],[Ni],[Co]とした際に、 $0.5 < [Co] / ([Ni] + [Co]) < 0.75$ および $0.2 < ([Ni] + [Co]) / [Mo] < 0.5$ を満たし、かつ、細孔径60~90Åの細孔容量が0.3~0.7cc/gであることを特徴とするものである。

【0006】とくに、本発明による水素化精製触媒は、水素の存在下で沸点250~700℃の留分を主成分とし、硫黄分を1~5重量%、窒素分を500~2000ppm含む減圧蒸留留分と反応させることが好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】【触媒の性状】本発明に係る触媒は、細孔径60~90Åの細孔容量が0.3~0.7cc/gであり、特に0.4~0.6cc/gであることが好ましい。比表面積が100~450m²/g、より好ましくは150~300m²/g、全細孔容量が0.3~1.5cc/g、より好ましくは0.6~1.2cc/g、平均細孔径は65~85Å、より好ましくは70~80Åの範囲になるようにするとよい。

【0008】触媒に用いる担体としては、アルミナ-シリカ担体が用いられる。アルミナ-シリカ担体は、アルミナ部分と、シリカまたはシリカアルミナ部分が混合した組成であり、シリカ分は、金属重量として0.5~10%、特に、1~5%含まれることが好ましい。シリカまたはシリカアルミナ部分の分散は、1~100ミクロン程度に点在する程度で十分に効果を発揮する。アルミナ部分は、γ-アルミナあるいはδ-アルミナであることが好ましい。触媒の形状は、球状、円柱状、三葉型または四葉型等のいかなる形状でも使用に支障はない。

【0009】【水素化精製】本発明による水素化精製条件は、反応温度が250~500℃、より好ましくは300~450℃、反応圧力が1~30MPa/cm²、好ましくは5~20MPa/cm²、水素流量が水素/油比で50~5000L/L、より好ましくは500~2000L/L、および液空間速度(LHSV)が0.1~10/hr、より好ましくは0.2~5/hrの範囲から適宜選定することが好適である。

【0010】本発明の水素化精製は、沸点250~700℃の留分を主成分とし、硫黄分を1~5重量%、窒素分を500~2000ppm含む減圧蒸留留分（いわゆる減圧蒸留軽油）の場合は精製後の全硫黄量を0.5%以下、特に0.1%以下とする場合に好ましく用いられ、全窒素量を1000ppm以下、特に500ppm以下とする場合に好ましく用いられる。また、沸点250~350℃の留分を主成分とする留分（いわゆる軽油留分）の場合は、全硫黄量を0.1%以下、特に0.05%以下とする場合に好ましく用いられ、全窒素量を50ppm以下、特に10ppm以下とする場合に好ましく用いられる。

【0011】水素化精製の対象とする留分は、減圧蒸留軽油がとくに好ましく、直留軽油に対しても十分に性能を発揮できる。また、上記留分に分解油などを混合して用いても同様な性能を発現できる。

【0012】担持金属 本発明に用いられる担持金属成分は、モリブデン、ニッケルおよびコバルトであり、モリブデン成分、ニッケル成分およびコバルト成分の金属モル数を[Mo]、[Ni]、[Co]とした際に、ニッケルとコバルトのモル比は、 $0.5 < [Co] / ([Ni] + [Co]) < 0.75$ を満たし、特には、 $0.6 < [Co] / ([Ni] + [Co]) < 0.7$ を満たすことが好ましい。この範囲外では、脱硫、脱窒素性能を同時に高めることができない。

【0013】また、モリブデンモル数と、ニッケルおよびコバルトモル数の和との比は、 $0.2 < ([Ni] + [Co]) / [Mo] < 0.5$ を満たし、特には、 $0.25 < ([Ni] + [Co]) / [Mo] < 0.45$ を満たすことが好ましい。この範囲外では、脱硫性能、脱窒素性能ともに範囲内の触媒に対して低下する。

【0014】担持金属成分は、触媒に対して、金属の合計量として8～20重量%、特には10～15重量%の範囲が好ましい。この範囲より含有量が少ないと、脱硫・脱窒素活性が低く、また含有量が多いと細孔容積が減少する傾向がみられ、また製造コストが高くなりあまり好ましくない。一般に、モリブデンが8～15重量%、特には10～13重量%が好ましく、ニッケルとコバルトの合計が2～5重量%、特には2.5～4重量%であることが好ましい。担持金属は、金属状態、酸化物状態、あるいは硫化物状態で触媒に含有させる。

【0015】[そのほかの成分] 本発明の触媒は、リンを含むことが好ましい。触媒中のリンの含有量は元素として、通常0.2～5重量%であり、特には0.4～3重量%が好ましい。リンは、酸化物状態などの状態で触媒に含有させる。

【0016】担体の製造 本触媒に用いるアルミナ-シリカ担体は、擬ペーマイト粉体と無定形のシリカ粉（またはシリカ-アルミナ粉）を混練し、焼成することで好ましく作成できる。

【0017】混練は、一般に触媒調製に用いられている混練機により行うことができる。上述の擬ペーマイトの水分を調整し、攪拌羽根で混合するような方法が好適に用いられる。また、硝酸などの酸やアンモニアなどの塩基、有機化合物、バインダー、セラミックス繊維、界面活性剤、水素化活性成分、ゼオライト等を加えて混練してもよい。

【0018】焼成は、常温～150℃で、特には100～130℃で乾燥した後、350～800℃で0.5時間以上、特には450～600℃で0.5～5時間焼成することが好ましい。通常、乾燥工程前に、スクリュース式押出機などの装置を用いて、容易にペレット状、ハニカム状などの形状に成形する。典型的には、0.5～5mm径の球状、円柱状、

円筒状などの形状が用いられる。

【0019】担体は、窒素脱着法で測定した比表面積を250～400m²/gとすることでより高い触媒活性を得ることができる。また、窒素脱着法で測定した細孔容積が0.6～1.4cc/g、特には0.7～1.0cc/gであることが好ましい。細孔容積がこの範囲以下では触媒の初期活性が得られ難く、逆に、この範囲を超えると触媒の機械的強度が低下する。このような細孔構造は、擬ペーマイト粉、シリカ粉などの原料粉体の特性や混練条件により調整することができる。

【0020】製造方法 本発明の触媒は、アルミナ-シリカ担体にモリブデンなどの金属を担持して製造する。担持液中には、金属塩を高濃度で分散性良く担持するために、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸等の有機酸や、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール等を添加してもよい。担持液に含浸後の乾燥は通常50～180℃、好ましくは80～150℃の温度範囲で、乾燥時間としては通常10分～24時間の範囲で適宜選定できる。焼成は400～600℃、好ましくは450～550℃の温度範囲で選定される。焼成温度までの昇温時間は10～240分、焼成温度での保持時間は1～240分が好適である。

【0021】

【発明の効果】本発明による水素化精製触媒は、アルミナ-シリカ担体にモリブデン成分、ニッケル成分およびコバルト成分を担持した水素化精製触媒において、所定比の金属成分が担持され、特定の細孔構造を持つものであり、担持金属量を増加することなく、反応に有効な細孔容量を多く確保し、高い脱硫・脱窒素性能を持たせることができる。併せて、触媒の高密度を低減することにより、触媒製造コストを低減することができる。

【0022】

【実施例】本発明を実施例により詳しく説明する。

【0023】触媒の製造 市販の擬ペーマイト粉体とシリカ-アルミナ粉体（シリカ-アルミナ比=40、アルミナ分は擬ペーマイト粉体）を混合し、硝酸および水を加えて混練した後、直径0.8mm、長さ3～5mmの柱状物に押し出し成形した。この成形体を乾燥し、600℃で1時間焼成し、担体Aを得た。担体の組成は、Si重量として2%、残りはγ-アルミナであり、細孔構造は平均細孔径が75Å、比表面積380m²/g、細孔容量0.8g/cc、細孔径60～90Åの細孔容量0.6g/ccである。また、混練機の攪拌速度を変えることにより細孔構造が異なる担体Bを得た。担体Bの細孔構造は、平均細孔径は80Å、細孔容量は0.7cc/g、比表面積は300m²/gであるが、細孔径60～90Åの細孔容量が0.40cc/gである。

【0024】この担体A、Bにモリブデン酸アンモニウム、炭酸コバルト、炭酸ニッケル、リン酸、クエン酸の安定な水溶液を調製し、その水溶液をスプレー法で含浸

させ、乾燥後、500℃で30分焼成する。

【0025】モリブデン、コバルト、ニッケル、リンの担持量を変え、担体Aを用いて触媒1～触媒8を、担体Bを用いて触媒9を作成した。これらの担持量を表1、細孔特性を表2にまとめる。

【0026】

【表1】

触媒名	担持組成 (金担重量%)				担持組成比	
	Mo	Co	Ni	P	(Co)/(Co+Ni) (wt%)	(Co)/(Co+Ni) (wt%)
触媒1	11	0.00	2.0	2.5	0	0.3
触媒2	11	0.68	1.2	0.8	0.33	0.3
触媒3	11	1.85	0.9	0.8	0.69	0.4
触媒4	11	2.75	0.0	2.5	1	0.4
触媒5	12	0.00	3.0	0.8	0	0.4
触媒6	12	1.00	2.0	2.5	0.33	0.4
触媒7	12	1.50	0.7	2.5	0.69	0.3
触媒8	12	2.20	0.0	0.8	1	0.3
触媒9	12	2.00	1.0	2.5	0.68	0.4

【0027】

【表2】

触媒名	細孔構造			
	表面積 m^2/g	全細孔容積 (cc/g)	平均細孔径 (\AA)	60-90 \AA 細孔容積 (cc/g)
触媒1	230	0.50	77.7	0.25
触媒2	274	0.57	78.4	0.40
触媒3	275	0.56	74.5	0.42
触媒4	221	0.49	78.8	0.35
触媒5	265	0.54	75.3	0.35
触媒6	217	0.47	78.2	0.33
触媒7	221	0.48	77.7	0.34
触媒8	281	0.53	74.7	0.38
触媒9	256	0.44	81.5	0.27

【0028】[水素化精製] 触媒1～触媒9の水素化精製活性を評価した。水素化精製は、減圧軽油留分（硫黄分=3.3%、窒素分=1060ppm、沸点250～700℃）に対しては水素圧80kg/cm²、液空間速度2.0/hr、水素流量400L/L、反応温度400℃の条件で、減圧軽油に分解油混合した減圧軽油混合留分（硫黄分=3.4%、窒素分1690ppm、沸点250℃～700℃）に対しては、水素圧70kg/cm²、液空間速度1.7/hr、水素流量290L/L、反応温度400℃の条件で、さらに、軽油留分（硫黄分=1.7%

*%、窒素分=300ppm、沸点230～340℃）および軽油に分解油を混合した軽油混合留分に対しては、水素圧55kg/cm²、液空間速度2.0/hr、水素流量250L/L、反応温度330℃の条件での条件で、水素化精製した。用いた原料油の性状を表3に示す。また、水素化精製活性の評価結果を表4に示す。

【0029】

【表3】

	軽油留分	減圧軽油留分	減圧軽油留分	減圧軽油留分
比重0.5℃	0.8577	0.8613	0.9383	0.9362
硫黄分 $(wt\%)$	1.77	1.85	3.39	3.412
窒素分 $(wt\%)$	154	310	1154	1688
沸点特性 $(^\circ C)$				
IBP	230	225	250	250
50%	310	300	470	420
EBP	380	375	602	700

【0030】

【表4】

触媒名	軽油留分		減圧軽油留分		軽油混合留分		減圧軽油混合留分	
	硫黄分	窒素分	硫黄分	窒素分	硫黄分	窒素分	硫黄分	窒素分
触媒1	0.105	12	0.051	1.40	-	-	-	-
触媒2	0.090	18	0.042	2.00	-	-	-	-
触媒3	0.041	10	0.023	1.35	-	-	-	-
触媒4	0.035	13	0.025	1.80	-	-	-	-
触媒5	0.047	6	0.029	1.40	0.054	16	0.056	270
触媒6	0.038	8	0.034	1.20	-	-	-	-
触媒7	0.045	4	0.026	90	0.038	14	0.023	250
触媒8	0.047	13	0.031	1.80	0.045	21	0.044	320
触媒9	0.047	8	0.040	230	-	-	0.032	300

【0031】評価結果から、担持金属量がほぼ同じ触媒1～触媒4を比較すると、脱硫、脱窒素とも触媒3の性能が高いことがわかる。また、触媒5～触媒9を比較すると、触媒7の性能が優れていることがわかる。触媒7と担持金属組成比が同じで、細孔構造の異なる触媒9は、十分な脱硫、脱窒素性能を発揮していない。特にこれらの性能の差は、減圧軽油留分に対して顕著に現れている。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA01B BA03A
BA03B BC59A BC59B BC67A
BC67B BC68A BC68B BD07B
CC02 DA06 EA06 EB18Y
EC03Y EC06X EC07X EC07Y
EC14X EC14Y EC22Y FA02
FB06 FB24 FB30 FB31 FB65
FC08
4H029 CA00 DA00 DA01 DA09